



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 12 224 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
A 01 N 37/02
A 01 N 35/02
// (A 01 N 37/02,
35:02,31:02,43:36)

⑳ Aktenzeichen: P 40 12 224.7
㉔ Anmeldetag: 14. 4. 90
㉕ Offenlegungstag: 17. 10. 91

DE 40 12 224 A 1

⑦1 Anmelder:
Holtmann, Heinrich, Dr., 6535 Gau-Algesheim, DE

⑦2 Erfinder:
gleich Anmelder

⑤4 Mittel und Verfahren zur Steuerung des Verhaltens von Bienen mittels Repellents

⑤7 Mittel werden beschrieben als Repellents zum Ablenken von Bienen von landwirtschaftlichen Flächen, die durch Pflanzenschutzmittel oder aus sonstigen Gründen Bienen gefährdend sind, damit weder die betreffenden Bienenvölker geschädigt werden noch auch deren Produkte, wie Honig, Pollen etc. entwertet werden. Sie setzen sich zusammen aus chemischen Stoffen: organische Verbindungen mit wenigstens einer Hydroxygruppe, phenolische Verbindungen, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, Carbonsäureester und Carbonsäurederivate, Ether, Schwefelverbindungen, Alkane, Benzol und Benzolderivate, chlorierte Kohlenwasserstoffe, organische Stickstoffverbindungen, Terpenverbindungen, Fettsäuren.

Diese Mittel können wirksam appliziert werden mit den im Pflanzenschutz üblichen Applikationsgeräten.

DE 40 12 224 A 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf Ablenkmittel zur Steuerung des Verhaltens von Honigbienen, sowie Verfahren zur Anwendung dieser Mittel mit dem Ziel, Bienen für eine bestimmte Zeit von gefährdenden Kulturflächen abzuhalten.

Die hiesige Honigbiene *Apis mellifera* übt zwei biologisch und wirtschaftlich gleichermaßen wichtige Funktionen aus, nämlich sowohl die Bestäubung von Blütenpflanzen als auch die Produktion von Honig und Pollen sowie sonstiger Bienenprodukte. Diese Erfindung schützt die Bienen vor Schäden bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln und sonstiger Pflanzenbehandlungsmitteln, indem man sie möglichst nachhaltig fernhält von blühenden Kulturflächen und sonstigen Pflanzenbeständen, die mit Pflanzenschutzmitteln behandelt werden sollen. Durch die prophylaktische Anwendung von den beschriebenen Bienen Repellents werden die Sammelbienen selbst sowie auch die Stockbienen, die Königin und Brut vor Abtötung oder Schädigung bewahrt. Gleichzeitig wird auch verhindert, daß der von Pflanzenschutzmitteln kontaminierte Blütennektar und Pollen in den Bienenstock getragen werden und damit Honig, Pollen und sonstige Bienenprodukte gesundheitsschädigende Verunreinigungen und Rückstände erhalten, die dem Image "Naturstoff Honig oder Pollen" widersprechen.

Es ist bekannt, daß die Suche nach Bienenrepellents für die Praxis nicht erfolgreich war. Zwar hat Gupta (Gupta, M. et.al. Proc. 5th Intern. Symp. Pollin. Versailles, 1984, 65—78 und Gupta, M. Zool. Jahrb. Abt. Allg. Zool. Physiol. Tiere, 1989, 105—11) aufgrund von Laborversuchen einige Vorschläge gemacht, die jedoch wenig Relevanz für praktische Anwendungen unter Feldbedingungen haben. Auch die Feldversuche von Gupta an einer entfernt verwandten Bienenart in Indien (Gupta, M. Apidologie 18, 1987, 121—8) haben nicht zu praktisch verwertbaren Ergebnissen geführt, da die verwendeten Dosen aus ökologischen und ökonomischen Gründen sehr viel zu hoch waren, etwa im Bereich von kg/ha. Dasselbe trifft auch zu für die Resultate von Atkins (Atkins, E. C., et. al. Environ. Entomol. 4, 1975, 207—10).

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß durch Anwendung von bestimmten chemischen Stoffen als Repellentien das Ziel erreicht werden kann, Bienen von Bienen gefährdenden Flächen für eine bestimmte, kritische Zeit abzuhalten.

Gegenstand der Erfindung sind die in Anspruch 1 genannten Mittel und das in Anspruch 6 genannte Verfahren.

Geeignete Mittel sind:

Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, i-Butanol, tert. Butanol, 1-Pentanol, i-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, Isoamylalkohol, Neopentylalkohol, 1-Hexanol, 2-Hexanol, 3-Hexanol, 1-Heptanol, 2-Heptanol, 3-Heptanol, 1-Octanol, 2-Octanol, 1-Nonanol, 2-Nonanol, 1-Decanol, 2-Decanol, 2-Undecanol, 1-Dodecanol, 1-Octadecanol, cis-9-Octadecen-1-ol, 1-Eicosanol, n-Eicosenol, Anisalkohol, Salicylalkohol, trans-2-Hexenol, cis-2-Hexenol, Linalool, Terinen-4-ol, α -Pinen, β -Pinen, Verbenol, Farnesol, Geraniol, Borneol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Triethylenglykol, Phenol, o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, Xylenole, Brenzkatechin, Resorzin, Hydrochinon, Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, trans-Hexen-(2)-al, Benzaldehyd, 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd, Salicylaldehyd, Citrat, Citronellal, Hexanol, trans-Hexanol, 2-Hexenal, Aceton, 2-Butanon, Methylisobutylketon, 2-Heptanon, 4-Heptanon, Diethylketon, Butylmethylketon, Methylpentylketon, Methylhexylketon, n-Amylethylketon, 6-Methyl-3-hepten-2-on, Ethylvinylketon, 2-Tridecanon, Ethylbenzylketon, Benzophenon, Cyclohexanon, Verbenon, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, i-Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, cis-Tricosensäure, Tetradecensäure, cis-13-Decosensäure, 9-Oxo-2-trans-decensäure, Benzoessäure, 2,4,6-Trimethylbenzoessäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, 2-Hydroxypropionsäure, α -Alanin, β -Alanin, Hexansäureamid, Hexansäureanhydrid, Hexansäurechlorid, Ameisensäureester, Essigsäureester, Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, Essigsäurepentylester, Essigsäurei-pentylester, Essigsäurehexylester, Essigsäureheptylester, Essigsäureoctylester, Essigsäurenonylester, Essigsäuredecylester, Essigsäureeicosanylester, Propionsäureester, Propionsäuremethylester, Propionsäureethylester, Propionsäurebutylester, Propionsäurepentylester, Propionsäurei-pentylester, Propionsäurehexylester, Propionsäureheptylester, Propionsäureoctylester, Propionsäurenonylester, Propionsäuredecylester, Propionsäureeicosanylester, Buttersäureester, Buttersäuremethylester, Buttersäureethylester, Buttersäurebutylester, Buttersäurepentylester, Buttersäurei-pentylester, Buttersäurehexylester, Buttersäureheptylester, Buttersäureoctylester, Buttersäurenonylester, Buttersäuredecylester, Buttersäureeicosanylester, Essigsäurehexenylester, Essigsäureoctenylester, Essigsäurenonylenylester, Essigsäuredecenylester, Linolsäuremethylester, Linolensäuremethylester, Ölsäuremethylester, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäurediethylester, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, Undecan, Dodecan, Tridecan, Pentadecan, Dipenten, Benzol, Toluol, Xylol, Styrol, Dimethylstyrol, 1,3,5-Trimethylbenzol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Trichlorethylen, 1-Chlortetradecan, Dimethylether, Diethylether, Anisol, Dioxan, Cineol, Dimethylsulfoxid, Dipropylsulfid, Toluolsulfonsäuremethylester, Butylamin, n-Hexylamin, Cydohexylamin, Isodecylamin, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, N-Benzylharnstoff.

Die beschriebenen Stoffe sind hochwirksam in außerordentlich geringen Dosen, die im Bereich von mg Bruchteilen bis zu wenigen g je ha zu behandelnder Fläche liegen, während die bisher bekannten Stoffe erst im Dosisbereich von kg/ha wirksam sind. Sie sind somit wirtschaftlich wie auch umwelttoxikologisch tragbar. Die zitierten Substanzen sind zum großen Teil wohlfeil und einfach herzustellen und auch toxikologisch positiv beurteilt worden.

Sie besitzen eine gute Selektivität als Bienenrepellent ohne Nebenwirkungen auf die Bienen. Sie zeichnen sich durch gute Pflanzen- und Blütenverträglichkeit aus. Sie stellen keine nennenswerte Umweltbelastung dar, so daß eine hohe Anwenderakzeptanz zu erwarten ist.

Die Wirksamkeit wird erhöht und stabilisiert durch das synergistische Wirkungsverhalten der Kombinationen

dieser Stoffe, das natürlich auch in sehr niedrigen Dosen resultiert. Die Wirkungsbreite und Wirkungsdauer in Kombinationen wird ebenfalls bestimmt durch das Zusammenwirken von bienenbürtigen, pflanzen- und blütenbürtigen Komponenten und Lösungsmitteln.

Die Mittel sind sehr flexibel einsetzbar hinsichtlich Zeitpunkt und Anwendungsverfahren. Sie können als Monoprodukt, als Mischpartner für Tankmischungen mit anderen landwirtschaftlichen Spritzmitteln sowie auch als Kombinationspartner in Pflanzenschutzmittelformulierungen eingesetzt werden mit Hilfe von bekannten Spritzverfahren und Geräten.

In Formulierungen können die Mittel und Kombinationen derselben nach konventionellen und bekannten Formulierungsmethoden erstellt werden, als Emulsionskonzentrate, Spritzpulver, ULV-Formulierungen etc. Durch Zugabe von Formulierungshilfsstoffen können die Formulierungen variiert werden bezüglich der Dauerwirkung (Zusatz von entsprechenden Hilfsmitteln zur Erhöhung der Regenfestigkeit, zur Reduzierung der Volatilität etc.). Die Wirkungsdauer kann ebenfalls beeinflusst werden durch entsprechende Formulierungsverfahren (z. B. slow release Mechanismen). Dadurch ist es möglich, festzulegen, wie lange Bienen von gefährdenden Flächen weggehalten werden sollen:

Einerseits so lange, bis das Gefährdungsrisiko minimal geworden ist, andererseits so kurz, daß Bienen möglichst nur kurzfristig von ihren Bestäubungs- und Sammelaufgaben abgehalten werden.

Die Mittel können in den entsprechenden Formulierungen auf die Zielflächen ausgebracht werden mit verfügbaren Pflanzenschutzmittelgeräten vom Boden aus und aus der Luft mit Hilfe von Klein- und Großgeräten, z. B. Flugzeugapplikation, Spritzungen mit Obstbau- und Weinbauspritzern und Landbaugeräten, mit Rückenspritzgeräten wie auch mit Handspritzgeräten.

Beispiele

Alle präsentierten Ergebnisse stammen von Kleinfeldversuchen aus dem Jahre 1989. Zur Methode, die hinreichend genau und reproduzierbar ist, sollen folgende allgemeine Angaben gemacht werden:

Parzellengröße 3 m², 4 Wiederholungen, Spritzbrühmenge 1000 l/ha

Dosis = ml Prüfsubstanz/ha

unbehandelt = Spritzung nur mit Wasser

v. B. = Anzahl Bienen/m² vor der Behandlung

unbehandelt = Anzahl der Bienen pro m²

x h n. B. = Bonitur x h nach Behandlung

R% = Reduktion der Anzahl der Bienen nach Behandlung bezogen auf Anzahl Bienen der unbehandelten Kontrolle.

Beispiel 1

Wirksamkeitsversuch, Testpflanze Phacelia sp.

Mittel	Dosis ml/ha	vB	R% 3 h n.B.	Bonitur R% 5 h n.B.
Aceton	1 × 10 ⁻⁵	18	54	77
Verbenon	1 × 10 ⁻⁵	16	66	72
Benzylacetat	1 × 10 ⁻⁵	17	65	74
n-Butanol	1 × 10 ⁻⁵	16	58	71
2-Nonanol	1 × 10 ⁻⁵	17	60	76
Xylol	1 × 10 ⁻⁵	18	83	78
Unbehandelt		19	21	18

Beispiel 2

Dosisstaffelversuch, Testpflanze Wilde Brombeere

Mittel	Dosis ml/ha	vB	R% 0,5 h n.B.	Bonitur R% 1 h n.B.	R% 2 h n.B.	R% 3 h n.B.
Xylol	10	16	69	69	56	63
Xylol	1 × 10 ⁻²	19	74	48	68	74
Xylol	1 × 10 ⁻⁵	18	72	78	83	78
Xylol	1 × 10 ⁻⁸	22	82	55	73	73
Xylol	1 × 10 ⁻¹¹	19				64
Unbehandelt		19	11	18	21	18

Beispiel 3

Synergismusversuch, Testpflanze Gelber Senf

5	Mittel/Mischungen	Dosis ml/ha	vB	Bonitur R% 3 h n.B.	R% 5 h n.B.
	1. A = Aceton	1×10^{-5}	18	100	100
	2. B = Benzylacetat	1×10^{-5}	19	100	100
10	3. C = n-Butanol	1×10^{-5}	16	100	100
	4. D = Verbenon	1×10^{-5}	19	100	100
	5. A + B	je 5×10^{-8}	17	128	93
	6. A + B + C + D	je $2,5 \times 10^{-8}$	15	106	106
	7. B + C	je 5×10^{-8}	17	102	109
15	8. B + C + D	je $3,3 \times 10^{-8}$	19	91	113
	9. Unbehandelt		18	19	19

20 Für die Substanzen A, B, C, D wurden Reduktionszahlen nach den Behandlungen (3 h n.B. und 5 h n.B.) gleich 100 gesetzt und für die Mischungen in Versuchsgliedern 5 bis 8 die Reduktionszahlen bezogen auf die Durchschnittswerte der Mischungspartner, die errechnet sind.

Da es hinsichtlich der Wirkung zwischen den Versuchsvarianten keine deutlichen Unterschiede gibt, ist die Wirksamkeit der Mischungen in der Dosis 1×10^{-7} ml/ha gleich der Einzelsubstanzen in der Dosis 1×10^{-5} ml/ha.

Patentansprüche

1. Mittel zum Steuern des Ablenkverhaltens von Honigbienen zum Schutz der Bienen und zur Vermeidung von Kontamination der Bienensammelprodukte, enthaltend wenigstens eine der folgenden Verbindungen: organische Verbindungen mit wenigstens einer Hydroxygruppe, phenolische Verbindungen, Aldehyde, Ketone, Carbonsäure, Carbonsäureester und Carbonsäurederivate, Ether, Schwefelverbindungen, Alkane, Benzol und Benzolderivate, chlorierte Kohlenwasserstoffe, organische Stickstoffverbindungen, Terpenverbindungen, Fettsäuren.
2. Mittel nach Anspruch 1 zur Ablenkung von Honigbienen, enthaltend wenigstens zwei oder mehrere der genannten Substanzen für eine synergistische Wirkungsverbesserung und/oder Substanzeinsparung.
3. Mittel und Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es neben den üblichen Träger- und Verdünnungsmitteln Mittel zur Verlängerung der Dauerwirkung oder Regenfestigkeit erhält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zum Ablenken von Honigbienen der Art *Apis mellifera*.
5. Mittel und Anspruch 1 und 2, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie in Aufwandmengen von 1×10^2 bis zu 1×10^{-11} g je ha wirken.
6. Verfahren zum Ablenken von Honigbienen, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel nach Anspruch 1 und 2 auf Bienen gefährdenden Kulturflächen entweder einzeln oder gemeinsam mit üblichen Pflanzenschutzmitteln mittels konventioneller Pflanzenschutzgeräte ausgebracht werden.
7. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen ausgewählt sind: Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, i-Butanol, tert. Butanol, 1-Pentanol, i-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, Isoamylalkohol, Neopentylalkohol, 1-Hexanol, 2-Hexanol, 3-Hexanol, 1-Heptanol, 2-Heptanol, 3-Heptanol, 1-Octanol, 2-Octanol, 1-Nonanol, 2-Nonanol, 1-Decanol, 2-Decanol, 2-Undecanol, 1-Dodecanol, 1-Octadecanol, cis-9-Octadecen-1-ol, 1-Eicosanol, n-Eicosenol, Anisalkohol, Salicylaldehyd, trans-2-Hexenol, cis-2-Hexenol, Linalool, Terpinen-4-ol, α -Pinen, β -Pinen, Verbenol, Farnesol, Geraniol, Borneol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Triethylenglykol, Phenol, o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, Xylenole, Brenzkatechin, Resorzin, Hydrochinon, Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, trans-Hexen-(2)-al, Benzaldehyd, 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd, Salicylaldehyd, Citrat, Citronellal, Hexanol, trans-Hexanol, 2-Hexenal, Aceton, 2-Butanon, Methylisobutylketon, 2-Heptanon, 4-Heptanon, Diethylketon, Butylmethylketon, Methylpentylketon, Methylhexylketon, n-Amylethylketon, 6-Methyl-3-hepten-2-on, Ethylvinylketon, 2-Tridecanon, Ethylbenzylketon, Benzophenon, Cyclohexanon, Verbenon, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, i-Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, cis-Tricosensäure, Tetradecensäure, cis-13-Decosensäure, 9-Oxo-2-trans-decensäure, Benzoesäure, 2,4,6-Trimethylbenzoesäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, 2-Hydroxypropionsäure, α -Alanin, β -Alanin, Hexansäureamid, Hexansäureanhydrid, Hexansäurechlorid, Ameisensäureester, Essigsäureester, Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, Essigsäurepentylester, Essigsäurei-pentylester, Essigsäurehexylester, Essigsäureheptylester, Essigsäureoctylester, Essigsäurenonylester, Essigsäuredecylester, Essigsäureeicosanylester, Propionsäureester, Propionsäuremethylester, Propionsäureethylester, Propionsäurebutylester, Propionsäurepentylester, Propionsäurei-pentylester, Propionsäurehexylester, Propionsäureheptylester, Propionsäureoctylester, Propionsäurenonylester, Propionsäuredecylester, Propionsäureeicosanylester, Buttersäureester, Buttersäuremethylester, Buttersäureethylester, Buttersäurebutylester, Buttersäurepentylester, Buttersäurei-pentylester, Buttersäurehexylester, Buttersäureheptylester, Buttersäureoctylester, Buttersäurenonylester, Buttersäuredecylester, Buttersäureeicosanylester, Essigsäu-

rehexenylester, Essigsäureoctenylester, Essigsäurenonenylester, Essigsäuredecenylester, Linolsäuremethylester, Linolensäuremethylester, Ölsäuremethylester, Benzoessäuremethylester, Phthalsäurediethylester, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, Undecan, Dodecan, Tridecan, Pentadecan, Dipenten, Benzol, Toluol, Xylol, Styrol, Dimethylstyrol, 1,3,5-Trimethylbenzol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Trichlorethylen, 1-Chlortetradecan, Dimethylether, Diethylether, Anisol, Dioxan, Cineol, Dimethylsulfoxid, Dipropylsulfid, Toluolsulfonsäuremethylester, Butylamin, n-Hexylamin, Cydohexylamin, Isodecylamin, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, N-Benzylharnstoff.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —